

# TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

**PCT**

NOTIFICATION D'ELECTION

(règle 61.2 du PCT)

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

Destinataire:

Assistant Commissioner for Patents  
United States Patent and Trademark  
Office  
Box PCT  
Washington, D.C.20231  
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

en sa qualité d'office élu

Date d'expédition 18 mai 2000 (18.05.00)	
Demande internationale no: PCT/FR99/02652	Référence du dossier du déposant ou du mandataire: H24618FG15FD
Date du dépôt international: 29 octobre 1999 (29.10.99)	Date de priorité: 05 novembre 1998 (05.11.98)
Déposant: LE BERRE, Carole etc	

1. L'office désigné est avisé de son élection qui a été faite:

☒ dans la demande d'examen préliminaire international présentée à l'administration chargée de l'examen préliminaire international le:

08 mars 2000 (08.03.00)

☐ dans une déclaration visant une élection ultérieure déposée auprès du Bureau international le:

2. L'élection ☒ a été faite

☐ n'a pas été faite

avant l'expiration d'un délai de 19 mois à compter de la date de priorité ou, lorsque la règle 32 s'applique, dans le délai visé à la règle 32.2b).

<p>Bureau international de l'OMPI 34, chemin des Colombettes 1211 Genève 20, Suisse</p> <p>no de télécopieur: (41-22) 740.14.35</p>	<p>Fonctionnaire autorisé:</p> <p>J. Zahra</p> <p>no de téléphone: (41-22) 338.83.38</p>
---	--

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No  
PCT/FR 99/02652

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07C51/12 C07C51/353 C07C67/36 C07C53/08 C07C69/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB 1 234 641 A (MONSANTO COMPANY) 9 June 1971 (1971-06-09) page 1, left-hand column, line 35 -right-hand column, line 45 page 2, right-hand column, line 71 - line 96 page 3, left-hand column, line 7 -page 4, right-hand column, line 17 page 7, right-hand column, line 77 - line 106 page 13 -page 20; examples 1,2,6-12,25 page 22 -page 24; claims figure 1	1
A	WO 98 33759 A (EASRMAN KODAK COMPANY) 6 August 1998 (1998-08-06) page 22 -page 25; claims -/-	1

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 January 2000

Date of mailing of the international search report

28/01/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5618 Patentplan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kinzinger, J

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. J. Application No.

PCT/FR 99/02652

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>WO 97 35828 A (PARDIES ACETIQUES)  2 October 1997 (1997-10-02)  cited in the application  page 14 -page 17; examples 1,2  page 18 -page 20; claims</p>	1
A	<p>FR 2 750 985 A (PARDIES ACETIQUES)  16 January 1998 (1998-01-16)  page 2, line 5 - line 29  page 4; claim</p>	1

THIS PAGE BLANK (copy)

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/FR 99/02652

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 1234641	A	09-06-1971	AT 298435 B BE 713297 A DE 1767150 A ES 352430 A FR 1573130 A GB 1234642 A NL 6804847 A, B SE 364254 B CS 186703 B ES 352431 A	15-04-1972 07-10-1968 25-05-1972 16-12-1969 04-07-1969 09-06-1971 07-10-1968 18-02-1974 29-12-1978 16-12-1969
WO 9833759	A	06-08-1998	US 5900505 A EP 0968165 A	04-05-1999 05-01-2009
WO 9735828	A	02-10-1997	FR 2746794 A FR 2746795 A AU 2390997 A AU 2391097 A CA 2250013 A CA 2250046 A CN 1214670 A CN 1216974 A EP 0889871 A EP 0892776 A WO 9735829 A	03-10-1997 03-10-1997 17-10-1997 17-10-1997 02-10-1997 02-10-1997 21-04-1999 19-05-1999 13-01-1999 27-01-1997 02-10-1997
FR 2750985	A	16-01-1998	NONE	

THIS PAGE BLANK



## PCT

## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

(article 18 et règles 43 et 44 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire <b>H24618FG15FD</b>	<b>POUR SUITE A DONNER</b> voir la notification de transmission du rapport de recherche internationale (formulaire PCT/ISA/220) et, le cas échéant, le point 5 ci-après	
Demande internationale n° <b>PCT/FR 99/ 02652</b>	Date du dépôt international (jour/mois/année) <b>29/10/1999</b>	(Date de priorité (la plus ancienne) (jour/mois/année) <b>05/11/1998</b>
Déposant  <b>ACETEX CHIMIE et al.</b>		

Le présent rapport de recherche internationale, établi par l'administration chargée de la recherche internationale, est transmis au déposant conformément à l'article 18. Une copie en est transmise au Bureau international.

Ce rapport de recherche internationale comprend 3 feuilles.



Il est aussi accompagné d'une copie de chaque document relatif à l'état de la technique qui y est cité.

**1. Base du rapport**

- a. En ce qui concerne la **langue**, la recherche internationale a été effectuée sur la base de la demande internationale dans la langue dans laquelle elle a été déposée, sauf indication contraire donnée sous le même point.



la recherche internationale a été effectuée sur la base d'une traduction de la demande internationale remise à l'administration.

- b. En ce qui concerne les **séquences de nucléotides ou d'acides aminés** divulguées dans la demande internationale (le cas échéant), la recherche internationale a été effectuée sur la base du listage des séquences :



contenu dans la demande internationale, sous forme écrite.



déposée avec la demande internationale, sous forme déchiffrable par ordinateur.



remis ultérieurement à l'administration, sous forme écrite.



remis ultérieurement à l'administration, sous forme déchiffrable par ordinateur.



La déclaration, selon laquelle le listage des séquences présenté par écrit et fourni ultérieurement ne va pas au-delà de la divulgation faite dans la demande telle que déposée, a été fournie.



La déclaration, selon laquelle les informations enregistrées sous forme déchiffrable par ordinateur sont identiques à celles du listage des séquences présenté par écrit, a été fournie.

2. ☐ Il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche (voir le cadre I).

3. ☐ Il y a absence d'unité de l'invention (voir le cadre II).

**4. En ce qui concerne le titre,**

le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant.



Le texte a été établi par l'administration et a la teneur suivante:

**5. En ce qui concerne l'abrégé,**

le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant



le texte (reproduit dans le cadre III) a été établi par l'administration conformément à la règle 38.2b). Le déposant peut présenter des observations à l'administration dans un délai d'un mois à compter de la date d'expédition du présent rapport de recherche internationale.

**6. La figure des dessins à publier avec l'abrégé est la Figure n°**

suggérée par le déposant.



parce que le déposant n'a pas suggéré de figure.



parce que cette figure caractérise mieux l'invention.



Aucune des figures n'est à publier.

---

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

<b>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE</b> CIB 7 C07C51/12 C07C51/353 C07C67/36 C07C53/08 C07C69/14		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
<b>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</b> Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 7 C07C		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</b>		
Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	GB 1 234 641 A (MONSANTO COMPANY) 9 juin 1971 (1971-06-09) page 1, colonne de gauche, ligne 35 -colonne de droite, ligne 45 page 2, colonne de droite, ligne 71 - ligne 96 page 3, colonne de gauche, ligne 7 -page 4, colonne de droite, ligne 17 page 7, colonne de droite, ligne 77 - ligne 106 page 13 -page 20; exemples 1,2,6-12,25 page 22 -page 24; revendications figure 1 ---	1
A	WO 98 33759 A (EASRMAN KODAK COMPANY) 6 août 1998 (1998-08-06) page 22 -page 25; revendications --- -/--	1
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
° Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
19 janvier 2000		28/01/2000
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé  Kinzinger, J

---

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités. avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 97 35828 A (PARDIES ACETIQUES) 2 octobre 1997 (1997-10-02) cité dans la demande page 14 -page 17; exemples 1,2 page 18 -page 20; revendications ---	1
A	FR 2 750 985 A (PARDIES ACETIQUES) 16 janvier 1998 (1998-01-16) page 2, ligne 5 - ligne 29 page 4; revendication -----	1

---

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 99/02652

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 1234641	A	09-06-1971	AT 298435 B	15-04-1972
			BE 713297 A	07-10-1968
			DE 1767150 A	25-05-1972
			ES 352430 A	16-12-1969
			FR 1573130 A	04-07-1969
			GB 1234642 A	09-06-1971
			NL 6804847 A,B	07-10-1968
			SE 364254 B	18-02-1974
			CS 186703 B	29-12-1978
			ES 352431 A	16-12-1969
WO 9833759	A	06-08-1998	US 5900505 A	04-05-1999
			EP 0968165 A	05-01-2009
WO 9735828	A	02-10-1997	FR 2746794 A	03-10-1997
			FR 2746795 A	03-10-1997
			AU 2390997 A	17-10-1997
			AU 2391097 A	17-10-1997
			CA 2250013 A	02-10-1997
			CA 2250046 A	02-10-1997
			CN 1214670 A	21-04-1999
			CN 1216974 A	19-05-1999
			EP 0889871 A	13-01-1999
			EP 0892776 A	27-01-1997
			WO 9735829 A	02-10-1997
FR 2750985	A	16-01-1998	NONE	

THIS PAGE BLANK (USPTO)





## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

<b>(51) Classification internationale des brevets <sup>7</sup> :</b> <b>C07C 51/12, 51/353, 67/36, 53/08, 69/14</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Numéro de publication internationale:</b> <b>WO 00/27785</b>
		<b>(43) Date de publication internationale:</b> 18 mai 2000 (18.05.00)
<p><b>(21) Numéro de la demande internationale:</b> PCT/FR99/02652</p> <p><b>(22) Date de dépôt international:</b> 29 octobre 1999 (29.10.99)</p> <p><b>(30) Données relatives à la priorité:</b>          98/13954                      5 novembre 1998 (05.11.98)                      FR</p> <p><b>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US):</b> ACETEX CHIMIE [FR/FR]; 164bis, avenue Charles de Gaulle, Boîte postale 194, F-92205 Neuilly sur Seine Cedex (FR).</p> <p><b>(72) Inventeurs; et</b>  <b>(75) Inventeurs/Déposants (US seulement):</b> LE BERRE, Carole [FR/FR]; 25, route d'Espagne, L'Orangerie, F-31100 Toulouse (FR). KALCK, Philippe [FR/FR]; 8 Allée de La Pradine-Tolosane, F-31320 Auzeville-Tolosane (FR). SERP, Philippe [FR/FR]; 11, rue Saint Joseph, F-31400 Toulouse (FR). LAYEILLON, Lise [FR/FR]; Chemin du Bois d'Herm, Audejos, F-64170 Lacq (FR). THIEBAUT, Daniel [FR/FR]; 1 Impasse Jean Racine, F-64230 Lescar (FR).</p> <p><b>(74) Mandataires:</b> GIRAUD, Françoise etc.; Cabinet Beau de Lomenie, 158, rue de l'Université, F-75340 Paris Cedex 07 (FR).</p>		<p><b>(81) Etats désignés:</b> AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p><b>Publiée</b>  <i>Avec rapport de recherche internationale.</i></p>
<b>(54) Title:</b> METHOD FOR PREPARING ACETIC ACID AND/OR METHYL ACETATE IN THE PRESENCE OF IRIIDIUM AND PLATINUM		
<b>(54) Titre:</b> PREPARATION D'ACIDE ACETIQUE ET/OU D'ACETATE DE METHYLE EN PRESENCE D'IRIDIUM ET DE PLATINE		
<p><b>(57) Abstract</b></p> <p>The invention concerns a method for preparing acetic acid and/or methyl acetate in liquid phase by carbonylation of methanol and/or isomerization of methyl formate in the presence of water, a solvent, a homogeneous catalytic system comprising iridium and a halogenated promoter and a carbon monoxide, characterised in that said catalytic system further comprises platinum.</p> <p><b>(57) Abrégé</b></p> <p>L'invention concerne un procédé de préparation d'acide acétique et/ou d'acétate de méthyle en phase liquide par carbonylation du méthanol et/ou isomérisation du formiate de méthyle en présence d'eau, d'un solvant, d'un système catalytique homogène comprenant de l'iridium et un promoteur halogéné et de monoxyde de carbone, caractérisé en ce que ledit système catalytique comprend en outre du platine.</p>		

# **UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce		de Macédoine	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	ML	Mali	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MN	Mongolie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MR	Mauritanie	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MW	Malawi	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	MX	Mexique	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NE	Niger	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NL	Pays-Bas	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NO	Norvège	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	NZ	Nouvelle-Zélande		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PL	Pologne		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	PT	Portugal		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RO	Roumanie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	RU	Fédération de Russie		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SD	Soudan		
DK	Danemark	LR	Libéria	SE	Suède		
EE	Estonie			SG	Singapour		

## **Préparation d'acide acétique et/ou d'acétate de méthyle en présence d'iridium et de platine**

La présente invention concerne un procédé de préparation en phase liquide d'acide acétique et/ou d'acétate de méthyle en présence d'un catalyseur  
5 homogène comprenant de l'iridium et du platine.

Le procédé de l'invention permet d'obtenir une productivité augmentée en acide acétique ainsi qu'une stabilité améliorée du système catalytique employé.

Diverses voies d'accès à l'acide acétique sont connues et exploitées industriellement. Parmi celles-ci figure la réaction de carbonylation du méthanol  
10 mise en oeuvre en phase liquide, sous pression de monoxyde de carbone qui est l'un des réactifs, en présence d'un système catalytique homogène. Une autre voie d'accès à l'acide acétique consiste à effectuer l'isomérisation du formiate de méthyle. Cette réaction est, elle-même, généralement réalisée en présence d'un système catalytique en phase homogène. Enfin, selon un autre procédé, on réalise  
15 simultanément la carbonylation du méthanol et l'isomérisation du formiate de méthyle.

Plus précisément, le procédé de carbonylation au rhodium est un procédé connu, exploité industriellement et ayant fait l'objet de nombreux articles et brevets comme, par exemple, les brevets américains US 3,769,329 et  
20 US 3,813,428.

Les brevets européens EP 618 183 et EP 618 184 ainsi que les brevets européens EP 785 919 et EP 759 022 décrivent un procédé de carbonylation en présence d'un système catalytique à base d'iridium et, le cas échéant, contenant en plus du rhodium.

25 Un procédé de carbonylation à l'iridium et au ruthénium, actuellement exploité industriellement, est décrit dans le brevet européen EP 643 034.

Plus récemment, une nouvelle voie d'accès constituée par la réaction d'isomérisation du formiate de méthyle en présence d'iridium a été proposée dans le brevet français FR 2 746 794 et la demande internationale WO 97/35829.

30 Parallèlement, il a été proposé dans le brevet FR 2 746 795 et la demande internationale WO 97/35828 un procédé de préparation d'acide acétique et/ou d'acétate de méthyle mettant en oeuvre simultanément la réaction d'isomérisation du formiate de méthyle et la réaction de carbonylation du méthanol.

35 Ces différents procédés de production d'acide acétique sont en général mis en oeuvre en continu dans des installations comprenant essentiellement trois

zones. La première correspond à la zone de réaction proprement dite, comprenant un réacteur sous pression dans lequel la carbonylation et/ou l'isomérisation sont effectuées. La seconde est constituée par une zone de séparation de l'acide formé. Cette opération est réalisée par vaporisation partielle du mélange réactionnel dans un appareil appelé flash où la pression est maintenue plus faible que dans le réacteur. La partie vaporisée est ensuite envoyée dans une troisième zone où l'acide acétique produit est purifié. Celle-ci comprend diverses colonnes de distillation dans lesquelles l'acide acétique produit est séparé de l'eau, des réactifs et des sous-produits. La partie du mélange restée sous forme liquide en sortie de la zone de vaporisation et comprenant notamment le catalyseur est recyclée au réacteur.

Le procédé selon l'invention a pour objet un perfectionnement des procédés décrits ci-dessus, qui met en oeuvre un système catalytique en phase homogène comprenant de l'iridium et du platine.

Il a en effet été maintenant trouvé que l'ajout de platine à un système catalytique à base d'iridium ou d'iridium et de rhodium permettait d'augmenter d'une façon totalement inattendue, la vitesse de production de l'acide. En d'autres termes, le procédé selon l'invention permet d'atteindre une vitesse de réaction supérieure ou égale à celle obtenue, dans les mêmes conditions, avec un système catalytique ne mettant en jeu que de l'iridium ou un mélange iridium/rhodium, alors que le nombre de moles total en métaux utilisés dans le procédé de l'invention demeure inchangé.

Outre l'augmentation de la productivité, le fait d'obtenir des vitesses comparables en mettant en jeu un nombre de moles de catalyseur inférieur, constitue un avantage supplémentaire d'ordre économique : celui de diminuer les coûts en catalyseur.

Il a été, en outre, mis en évidence que le platine accentue notablement la stabilité de l'iridium, même à faible teneur en eau.

Le procédé selon l'invention est mis en oeuvre en phase liquide. Par conséquent le système catalytique mis en oeuvre se présente sous forme soluble dans le milieu réactionnel.

Le système catalytique convenable à la réalisation de l'invention est à base d'au moins un composé de l'iridium, seul ou en présence de rhodium, d'au moins un promoteur halogéné et comprend en outre au moins un dérivé de platine.

Ainsi, selon une de ses caractéristiques essentielles, l'invention concerne un procédé de préparation d'acide acétique et/ou d'acétate de méthyle en

phase liquide par carbonylation du méthanol et/ou isomérisation du formiate de méthyle en présence d'eau, d'un solvant, d'un système catalytique homogène comprenant de l'iridium et un promoteur halogéné et de monoxyde de carbone, caractérisé en ce que ledit système catalytique comprend en outre du platine.

5 L'invention consiste donc en un perfectionnement aux procédés de préparation d'acide acétique par isomérisation, par carbonylation ou encore par un procédé mixte d'isomérisation et carbonylation mettant en oeuvre un système catalytique à base d'iridium soluble et un promoteur halogéné et selon lequel on ajoute audit système catalytique, du platine sous une forme soluble dans le milieu.

10 Selon une première variante du procédé de l'invention, on réalise la carbonylation du méthanol en maintenant pendant la réaction une pression partielle de monoxyde de carbone comprise entre  $0,1 \cdot 10^5$  Pa et  $200 \cdot 10^5$  Pa.

Selon une seconde variante du procédé, on réalise l'isomérisation du formiate de méthyle en maintenant une pression partielle de monoxyde de carbone  
15 comprise entre  $0,1 \cdot 10^5$  Pa et  $25 \cdot 10^5$  Pa pendant la réaction. Les conditions préférées de la mise en oeuvre d'un tel procédé peuvent être directement obtenues par l'homme du métier en se référant à la demande internationale WO 97/35829 citée précédemment. mais en ajoutant le platine à l'iridium.

Selon une troisième variante du procédé, on réalise simultanément une  
20 réaction de carbonylation du méthanol et d'isomérisation du formiate de méthyle en maintenant une pression partielle de monoxyde de carbone comprise entre  $0,1 \cdot 10^5$  Pa et  $25 \cdot 10^5$  Pa pendant la réaction. Les conditions préférées de la mise en oeuvre d'un tel procédé peuvent être directement obtenues par l'homme du métier en se référant à la demande internationale WO 97/35828 citée précédemment,  
25 mais en ajoutant le platine à l'iridium.

Dans le système catalytique utilisé dans les trois variantes précédentes, on pourra avantageusement remplacer l'iridium par une combinaison iridium + rhodium.

Lorsque l'on aura recours à un système catalytique contenant du  
30 rhodium, le rapport atomique du rhodium à l'iridium pourra varier dans une large gamme comprise entre 0,01 et 99.

Dans toutes ces variantes, le platine sera introduit en quantité suffisante et dans des proportions adéquates par rapport à l'iridium dans le milieu réactionnel. Des essais réalisés par les inventeurs de la présente invention ont en  
35 effet montré que les quantités et proportions optimales de platine étaient

intimement liées à la forme sous laquelle le platine était introduit dans le milieu réactionnel.

Précisément, tous les composés du platine solubles ou pouvant être solubilisés dans le milieu réactionnel, dans les conditions de l'invention, peuvent être utilisés.

A titre d'exemple et sans intention de se limiter, conviennent notamment à la mise en oeuvre de l'invention :

- des composés ci-après désignés par "composés simples" du platine tel que, le platine à l'état métallique, ses sels et ses oxydes.

- des complexes de coordination de ce métal.

Les composés sous forme de complexes s'avèrent les composés préférés selon l'invention.

En tant que sels, on utilise, de préférence, les halogénures de platine. L'halogène est plus particulièrement choisi parmi le chlore, le brome ou l'iode, ce dernier étant préféré.

Ainsi, les composés comme  $\text{PtI}_2$ ,  $\text{PtBr}_2$ ,  $\text{PtCl}_2$ ,  $\text{PtCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{PtCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{PtCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  peuvent être utilisés dans le procédé selon l'invention.

Les oxydes choisis parmi  $\text{PtO}$ ,  $\text{PtO}_2$ ,  $\text{PtO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  peuvent de même être convenablement mis en oeuvre dans le procédé selon l'invention.

En ce qui concerne les complexes de coordination solubles du platine, les composés les plus couramment mis en oeuvre sont ceux présentant des ligands choisis parmi le monoxyde de carbone ou une combinaison monoxyde de carbone/halogène, l'halogène étant choisi parmi le chlore, le brome ou plus particulièrement l'iode. Il n'est toutefois pas exclu d'utiliser des complexes solubles du platine dont les ligands sont choisis parmi des composés organo phosphorés ou organo azotés, par exemple.

En tant que complexes de coordination connus de l'homme du métier, convenant particulièrement à la mise en oeuvre de l'invention, on peut citer sans intention de se limiter les composés suivants :  $\text{PtI}_2(\text{CO})_2$ ,  $[\text{PtI}_2(\text{CO})]_2$ ,  $[\text{Pt}_3(\text{CO})_6]^{2-}[\text{Q}^+]_2$ ,  $[\text{Pt}_6(\text{CO})_{12}]^{2-}[\text{Q}^+]_2$  ; formules dans lesquelles Q peut représenter notamment l'hydrogène, les groupes  $\text{NR}_4$ ,  $\text{PR}_4$ , avec R choisi parmi l'hydrogène et/ou un radical hydrocarboné, le tétraïodo dicarbonyl diplatine  $[\text{PtI}_2(\text{CO})]_2$  étant préféré.

Selon une première variante de l'invention, lorsque le platine est introduit sous forme d'un composé simple - platine à l'état métallique, sels,

oxydes -, on maintiendra de préférence une teneur en platine d'au moins 4 mmol/l de milieu réactionnel et un rapport atomique de l'iridium au platine compris entre 2 et 5.

Selon une deuxième variante particulièrement préférée de l'invention, lorsque le platine est introduit sous forme d'un complexe de coordination de ce métal, avec des ligands choisis parmi le monoxyde de carbone ou une combinaison monoxyde de carbone/halogène ou des composés organoazotés ou organophosphorés, on maintiendra de préférence une teneur en platine d'au moins 1 mmol/l de milieu réactionnel et un rapport atomique de l'iridium au platine compris entre 1 et 5.

Le rapport atomique de l'iridium ou, le cas échéant, lorsque le système catalytique comprend en outre du rhodium, de l'ensemble (iridium + rhodium) au platine est compris entre 2 et 5 avec le platine utilisé sous forme de composés simples tels que définis précédemment et entre 1 et 5 quand le platine est introduit sous forme de complexes de coordination. La teneur en platine sera de préférence d'au moins 4 mmol/l de milieu réactionnel dans le cas des composés simples du platine et d'au moins 1 mmol/l dans le cas des complexes de coordination.

Généralement, la concentration dans le milieu réactionnel en iridium ou, le cas échéant, en (iridium + rhodium) est comprise entre 0,1 et 100 mmol/l, de préférence entre 1 et 20 mmol/l.

Tous les composés à base de rhodium et d'iridium, utilisés habituellement dans les réactions de carbonylation et/ou d'isomérisation, peuvent être mis en oeuvre dans le procédé selon l'invention.

Tous les composés de l'iridium solubles ou pouvant être solubilisés dans le milieu réactionnel, dans les conditions de réalisation de l'invention, peuvent être utilisés. A titre d'exemple et sans intention de se limiter, conviennent notamment à la mise en oeuvre de l'invention l'iridium à l'état métallique, les sels de ce métal, les oxydes ou encore les complexes de coordination.

En tant que sels d'iridium, on utilise habituellement les halogénures d'iridium. L'halogène est plus particulièrement choisi parmi le chlore, le brome ou l'iode, ce dernier étant préféré. Ainsi les composés comme  $\text{IrI}_3$ ,  $\text{IrBr}_3$ ,  $\text{IrCl}_3$ ,  $\text{IrI}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{IrI}_4$ ,  $\text{IrBr}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  peuvent être utilisés dans le procédé selon l'invention.

Les oxydes choisis parmi  $\text{IrO}_2$ ,  $\text{Ir}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  peuvent de même être convenablement mis en oeuvre dans le procédé selon l'invention.

En ce qui concerne les complexes de coordination solubles de l'iridium, les composés les plus couramment mis en oeuvre sont ceux présentant des ligands choisis parmi le monoxyde de carbone ou une combinaison monoxyde de carbone/halogène, l'halogène étant choisi parmi le chlore, le brome ou plus particulièrement l'iode. Il n'est toutefois pas exclu d'utiliser des complexes solubles d'iridium dont les ligands sont choisis parmi des composés organo phosphorés ou organo azotés, par exemple.

En tant que complexes de coordination connus de l'homme du métier, convenant particulièrement à la mise en oeuvre de l'invention, on peut citer sans intention de se limiter les composés suivants :  $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ ,  $\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}_2\text{-Q}^+$ ,  $\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Br}_2\text{-Q}^+$ ,  $\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Cl}_2\text{-Q}^+$  ; formules dans lesquelles Q peut représenter notamment l'hydrogène, les groupes  $\text{NR}_4$ ,  $\text{PR}_4$ , avec R choisi parmi l'hydrogène et/ou un radical hydrocarboné.

Ces catalyseurs peuvent être obtenus par toute méthode connue de l'homme du métier. Ainsi, on pourra se reporter aux brevets EP 657 386 et EP 737 103 pour la préparation de solutions catalytiques à base d'iridium convenant à la réalisation de la présente invention.

Comme indiqué précédemment, la réaction selon l'invention peut être mise en oeuvre avec un système catalytique comprenant, outre le platine, l'iridium seul mais aussi l'iridium et le rhodium.

Généralement, les composés à base de rhodium et d'iridium utilisés sont choisis parmi les complexes de coordination de ces métaux, solubles dans le milieu, dans les conditions de réaction. Plus particulièrement on utilise des complexes de coordination dont les ligands sont d'une part le monoxyde de carbone et d'autre part un halogène, comme le chlore, le brome ou plus particulièrement l'iode. On peut, bien entendu, mettre en oeuvre des complexes solubles comprenant d'autres ligands que ceux mentionnés, comme notamment des ligands organo-phosphorés ou azotés. Cependant, d'une façon avantageuse, la présente invention ne nécessite pas la mise en oeuvre de complexes de rhodium et d'iridium de ce type.

Ainsi, à titre d'exemples de complexes de coordination utilisés plus particulièrement dans la présente invention, on peut mentionner notamment les complexes du type  $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ ,  $\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}_2\text{-Q}^+$ ,  $\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Br}_2\text{-Q}^+$ ,  $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ ,  $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2\text{-Q}^+$ ,  $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Br}_2\text{-Q}^+$ , ou encore des complexes à base des deux métaux comme  $\text{Rh}_3\text{Ir}(\text{CO})_{12}$ ,  $\text{Rh}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_{12}$  ; formules dans lesquelles Q peut



représenter notamment l'hydrogène, les groupes  $\text{NR}_4$ ,  $\text{PR}_4$ , avec R choisi parmi l'hydrogène et/ou un radical hydrocarboné.

Peuvent de même être mis en oeuvre dans le procédé selon l'invention, les composés choisis parmi les sels de ces éléments comme notamment  $\text{IrI}_3$ ,  $\text{IrBr}_3$ ,  $\text{IrCl}_3$ ,  $\text{IrI}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{IrBr}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{RhI}_3$ ,  $\text{RhBr}_3$ ,  $\text{RhCl}_3$ ,  $\text{RhI}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{RhBr}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , ou encore le rhodium et l'iridium à l'état métallique.

Il est à noter que la liste des composés à base de rhodium et d'iridium mentionnée ci-dessus ne peut être considérée comme exhaustive, et qu'à titre d'exemples supplémentaires de composés des deux métaux précités, on pourra se référer aux brevets US 3 769 329 et US 3 772 380, dont l'enseignement est inclus ici.

Généralement, les composés à base de rhodium, d'iridium et de platine utilisés sont choisis parmi les complexes de coordination de ces métaux, solubles dans le milieu, dans les conditions de réaction. Plus particulièrement, on utilise des complexes de coordination dont les ligands sont d'une part le monoxyde de carbone et d'autre part un halogène, comme le chlore, le brome ou plus particulièrement l'iode. On peut, bien entendu, mettre en oeuvre des complexes solubles comprenant d'autres ligands que ceux mentionnés, comme notamment des ligands organo-phosphorés ou azotés. On peut mentionner également des complexes de deux ou trois des métaux précédemment cités, et sans intention de se limiter, on peut citer  $[\text{PtRh}_5(\text{CO})_{15}]^-\text{Q}^+$ , Q étant tel que défini ci-dessus.

Une caractéristique importante de l'invention réside dans le fait que le platine se trouve dans le milieu réactionnel en quantité suffisante et dans des proportions adéquates par rapport à l'iridium. La concentration en platine est au moins égale à 4 mmol/l de milieu réactionnel et, de plus, le rapport atomique de l'iridium ou de l'ensemble (iridium + rhodium) au platine est compris entre 2 et 5, lorsque l'on utilise des composés simples du platine. Lorsque l'on introduit le platine sous forme de complexe de coordination, la concentration en platine est de préférence au moins égale à 1 mmol/l de milieu réactionnel et le rapport atomique de l'iridium au platine est compris entre 1 et 5. Il a été, en effet, observé de manière totalement inattendue que de telles conditions permettaient une augmentation considérable de la vitesse de réaction. Dans ces conditions, et de façon remarquable, la stabilité du système catalytique est également nettement améliorée.

Outre les composés mentionnés ci-dessus, le système catalytique selon l'invention comprend un promoteur halogéné. Celui-ci peut se présenter sous la

forme d'un halogène seul, ou en combinaison avec d'autres éléments tels que, par exemple, l'hydrogène, le radical méthyle ou acétyle.

L'halogène est en général choisi parmi le chlore, le brome ou l'iode. l'iode étant préféré.

5 A titre de composés halogénés susceptibles d'être également utilisés en tant que promoteurs, on peut citer l'iode, l'acide iodhydrique, l'iodure de méthyle, l'iodure d'acétyle.

De préférence, on utilisera l'iodure de méthyle en tant que promoteur halogéné.

10 Selon une variante de l'invention, le promoteur halogéné est introduit dans le mélange réactionnel, partiellement ou totalement, sous la forme d'un précurseur. Dans un tel cas, ledit précurseur se présente généralement sous la forme d'un composé susceptible de libérer dans le milieu réactionnel, le radical hydrocarboné du promoteur halogéné précité, sous l'action d'un halogène ou de  
15 l'acide halogénhydrique notamment, ces derniers composés étant présents dans le milieu ou bien introduits dans ce but.

A titre d'exemples non limitatifs de précurseurs convenables, on peut citer les composés choisis parmi le méthanol, le diméthyléther, l'acétate de méthyle ou le formiate de méthyle utilisés seuls ou en mélange.

20 La quantité de promoteur halogéné présent dans le mélange réactionnel est avantageusement inférieure ou égale à 20 %, rapporté au poids total dudit mélange. De préférence, la teneur en promoteur halogéné est inférieure ou égale à 15 %.

Il est à noter que si le promoteur précité est introduit partiellement ou  
25 totalement, sous la forme d'un précurseur, la quantité de précurseur ou de mélange promoteur/précurseur est telle qu'elle permette d'obtenir une quantité équivalente à celle mentionnée ci-dessus.

Le procédé de l'invention peut être mis en oeuvre en alimentant au réacteur du méthanol en tant que seul réactif dans le cas de la carbonylation seule.  
30 Il peut aussi être mis en oeuvre en alimentant le réacteur en formiate de méthyle dans le cas d'un procédé par isomérisation, ou encore en formiate de méthyle et en méthanol dans le cas d'un procédé mixte par isomérisation et carbonylation simultanées.

La réaction selon l'invention est effectuée en outre en présence d'eau.  
35 Le procédé selon l'invention permet d'obtenir une bonne productivité à de faibles teneurs en eau, sans perte de métal catalytique par précipitation.

Ainsi, le procédé, objet de l'invention, peut être réalisé dans une large gamme de concentrations en eau dans le milieu réactionnel, mais de préférence à une concentration inférieure ou égale à 14 %, rapportée au poids total dudit milieu. Plus particulièrement la teneur en eau dans le milieu réactionnel est inférieure ou égale à 10 %.

Dans la première variante du procédé selon laquelle on effectue la carbonylation seule du méthanol, la teneur en eau est de préférence comprise entre 2 % et 8 % en poids du milieu réactionnel.

Dans la seconde variante mettant en oeuvre l'isomérisation du formiate de méthyle, éventuellement simultanément avec la carbonylation du méthanol, la teneur en eau est inférieure à 5 % et de préférence inférieure à 2 % en poids du milieu réactionnel.

Le procédé selon l'invention peut être mis en oeuvre en présence d'iodures sous forme soluble dans le milieu réactionnel. Les iodures peuvent être introduits en tant que tels dans le milieu réactionnel mais aussi sous la forme de composés susceptibles de former des iodures solubles.

Par iodures, on entend des espèces ioniques, c'est-à-dire ne comprenant pas les iodures covalents (tels que notamment le promoteur halogéné) ni l'acide iodhydrique.

Ainsi, les iodures introduits dans ledit mélange, en tant que tels, sont choisis parmi les iodures minéraux ou organiques.

A titre d'iodures minéraux, on peut citer principalement les iodures de métaux alcalino-terreux ou alcalins, ces derniers étant préférés. On peut citer parmi ceux-ci l'iodure de potassium, l'iodure de lithium, l'iodure de sodium.

A titre d'iodures organiques, on peut citer les composés organiques, comprenant au moins un groupe organo-phosphoré et/ou au moins un groupe organo-azoté, réagissant avec des composés à base d'iode, pour donner des espèces ioniques renfermant cet halogène. A titre d'exemple, on peut mentionner les composés de formules  $Q^+ I^-$ , dans lesquelles Q représente les groupes  $NR_4$ ,  $PR_4$  avec R choisi parmi l'hydrogène et/ou un radical hydrocarboné.

A titre de composés susceptibles de former des iodures solubles dans le milieu réactionnel, on peut citer par exemple les carboxylates, les hydroxydes de métaux alcalins ou alcalino-terreux, tels que l'acétate de lithium, la potasse, la soude notamment.

En outre, il est à noter que les iodures peuvent avoir d'autres origines que celles indiquées ci-dessus.

Ainsi, ces composés peuvent provenir d'impuretés comme les métaux alcalins ou alcalino-terreux, impuretés présentes dans les matières premières employées pour préparer la solution catalytique.

5 Les iodures peuvent de même provenir des métaux de corrosion apparaissant pendant la réaction. Il est préférable de maintenir le seuil de concentration de ces métaux relativement faible, de l'ordre de quelques centaines de parties par millions, car ils ont notamment pour effet de favoriser la réaction de gaz à l'eau et contribuent à augmenter le rapport atomique iodures/iridium.

10 Il est possible d'introduire dans le milieu réactionnel une quantité d'iodures particulière selon la quantité d'iridium présent dans le milieu. Ainsi, cette quantité d'iodures introduite est telle que le rapport atomique iodures introduits/iridium (exprimé en mole/mole) est inférieur à 10 et maintenu dans cette gamme pendant la réaction.

15 Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, le rapport atomique iodures/iridium est maintenu inférieur à 3. Plus particulièrement, ce rapport est inférieur à 1,5.

On a trouvé que l'ajout de telles quantités d'iodures permet d'améliorer la stabilité du catalyseur et de conserver une productivité importante au procédé.

20 Par conséquent, la présente invention est plus particulièrement destinée à être mise en oeuvre en continu et les conditions stables de fonctionnement du procédé correspondent à la composition et aux proportions indiquées.

25 Plus particulièrement, en ce qui concerne les iodures solubles, le maintien du rapport atomique iodures solubles/iridium peut être effectué en traitant un mélange comprenant au moins le composé de l'iridium, avec une résine échangeuse d'ions puis en ajoutant des iodures sous forme soluble dans une quantité telle que ledit rapport soit inférieur à 10.

Outre les composés et réactifs précédemment mentionnés, la réaction selon l'invention est avantageusement réalisée en présence d'esters.

30 De préférence, l'ester utilisé est l'acétate de méthyle et/ou le formiate de méthyle, utilisés en tant que tels ou sous forme masquée.

Selon un mode de réalisation de l'invention, la teneur en ester est avantageusement inférieure ou égale à 40 % en poids, rapportés au poids du mélange réactionnel. Plus particulièrement cette teneur reste inférieure ou égale à 35 30 %.

Enfin la réaction est effectuée en présence d'un solvant. Avantageusement, le solvant mis en oeuvre dans le procédé selon l'invention est l'acide acétique ou l'acide formique. Bien entendu, d'autres solvants peuvent être utilisés, comme notamment les composés inertes vis-à-vis du mélange réactionnel et présentant un point d'ébullition supérieur à celui de l'acide formé.

La réaction est en général mise en oeuvre à une température comprise entre 150 et 250°C. Plus particulièrement la température de réaction est comprise entre 175 et 210°C. De préférence, elle est comprise entre 175 et 200°C.

La pression totale sous laquelle est conduite la réaction est en général supérieure à la pression atmosphérique. Plus particulièrement elle est avantagement inférieure à  $200.10^5$  Pa et de préférence inférieure ou égale à  $50.10^5$  Pa. Dans le cas d'un procédé selon l'invention mettant en oeuvre l'isomérisation du formiate de méthyle, éventuellement simultanément avec la carbonylation du méthanol, la pression partielle de CO sera avantagement, comme indiqué précédemment, comprise entre  $0,1.10^5$  Pa et  $25.10^5$  Pa. Les pressions sont exprimées en pascals absolus et sont mesurées à chaud, c'est-à-dire dans les conditions de température de la réaction.

Le procédé selon l'invention est, de préférence, mis en oeuvre en présence d'une teneur en métaux de corrosion inférieure à quelques centaines de ppm, de préférence inférieure à 200 ppm. Les métaux de corrosion sont notamment le fer, le nickel, le chrome, le molybdène et le zirconium. La teneur en métaux de corrosion dans le mélange réactionnel est maintenue par les méthodes connues de l'homme du métier, comme par exemple la précipitation sélective, l'extraction liquide-liquide, le passage sur des résines échangeuses d'ions.

D'une façon générale, le procédé de l'invention est avantagement mis en oeuvre en continu.

La réaction est mise en oeuvre dans des appareillages résistant à la corrosion créée par le milieu. Ainsi, le zirconium ou encore les alliages du type Hastelloy® C ou B. conviennent particulièrement bien aux conditions de mise en oeuvre de la réaction.

Lors du démarrage de la réaction, les divers composants sont introduits dans un réacteur approprié, muni de moyens d'agitation pour assurer une bonne homogénéité du mélange réactionnel. Il est à noter que si le réacteur comprend de préférence des moyens d'agitation mécanique du mélange réactionnel, il n'est pas exclu d'opérer sans de tels moyens, l'homogénéisation du

mélange pouvant être réalisée par l'introduction du monoxyde de carbone dans le réacteur.

Il est à noter que la réaction pourrait être convenablement mise en oeuvre dans un réacteur de type piston.

5 La combinaison de plusieurs réacteurs de type agité et piston est bien entendu envisageable.

L'introduction de monoxyde de carbone peut avoir lieu directement dans le réacteur où a lieu la réaction selon l'invention, mais aussi dans la zone de recyclage qui sera décrite ci-après.

10 Le mélange réactionnel en sortie du réacteur est traité de manière appropriée pour séparer les produits du mélange réactionnel comprenant notamment le catalyseur.

A ce titre, et dans le cas de mise en oeuvre de la réaction en continu, on peut employer par exemple une technique classique consistant à détendre le  
15 mélange de manière à provoquer une vaporisation partielle de ce dernier. Cette opération peut être mise en oeuvre grâce à une vanne permettant de détendre le mélange, ce dernier étant introduit dans un séparateur (dit séparateur flash). L'opération peut avoir lieu avec ou, de préférence, sans apport de chaleur, c'est-à-dire dans des conditions adiabatiques.

20 La partie non vaporisée, comprenant notamment le catalyseur resté en solution, est recyclée de manière avantageuse au réacteur, classiquement au moyen d'une pompe.

La partie vaporisée, comprenant en outre l'acide acétique et/ou l'acétate de méthyle produits, est ensuite envoyée dans une zone de purification,  
25 comprenant, de manière habituelle, diverses colonnes de distillation.

Enfin, le procédé selon l'invention peut être mis en oeuvre en intercalant entre le réacteur principal et la zone de vaporisation partielle, plus particulièrement en amont de la vanne de détente du mélange réactionnel, un réacteur supplémentaire dans lequel le monoxyde de carbone présent à l'état  
30 dissous et/ou entraîné sera consommé, entièrement ou partiellement.

Les conditions préférées de la mise en oeuvre d'un tel procédé peuvent être directement obtenues par l'homme du métier en se référant au brevet FR 2 750 984 mais en ajoutant, selon l'invention, du platine à l'iridium.

## EXEMPLES

### **I - EXEMPLES DE CARBONYLATION DE MELANGES ACETATE DE METHYLE + METHANOL EN PRESENCE D'IODURE DE PLATINE II**

#### **5 Exemples comparatifs A, B, C, D, E et exemples 1 et 2 selon l'invention**

On a réalisé une série d'essais en tout point identiques entre eux, à l'exception de la nature et de la composition du système catalytique. Les conditions opératoires de ces essais sont détaillées dans l'essai comparatif A ci-dessous et le tableau n°1.

10 Les résultats obtenus dans les différents essais sont rassemblés dans le tableau n°2 ci-après dans lequel on a donné :

- dans la colonne intitulée  $V_{carb}$ , les vitesses de carbonylation calculées par rapport à la consommation de CO mesurée au réacteur après un temps de réaction de 10 minutes ( $TR = 10$ ) correspondant à la quantité d'acide acétique  
15 formé par carbonylation pendant cette période.  $V_{carb}$  est exprimée en mole/l.h,

- dans la colonne intitulée TOF (TOF étant l'abréviation de l'expression anglaise Turnover Frequency), le rapport de la vitesse à la concentration en métal total. Le TOF est exprimé en  $h^{-1}$ .

#### **20 Essai comparatif A : Réaction de carbonylation en présence d'iridium seul**

Tout d'abord, la solution catalytique est préparée comme suit :

On introduit dans un autoclave de 100 ml en HASTELLOY® B2,

- 0,454 g d'iodure d'iridium,

- 10 g d'acide acétique,

25 - 1 g d'eau.

L'autoclave est ensuite pressurisé sous 6 bar absolus de monoxyde de carbone à température ambiante.

On porte la température à 190°C.

La durée de la préparation de la solution catalytique est de 25 minutes.

30 La réaction de carbonylation est mise en oeuvre comme suit :

Dans l'autoclave, on injecte sous pression de CO, de l'acide acétique, de l'iodure de méthyle, de l'eau, du méthanol et de l'acétate de méthyle.

La composition initiale du mélange réactionnel est la suivante (en poids) :

	eau :	6,4 %
	acétate de méthyle :	30 %
5	iodure de méthyle :	10 %
	méthanol :	5,7 %
	iridium :	1 943 ppm
	acide acétique :	complément à 100 %.

10 La pression totale est maintenue constante à 30 bars absolus par injection de monoxyde de carbone.

La température est maintenue à  $190^{\circ}\text{C} \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ .

Après réaction, la masse de liquide réactionnel est de 72 g.

La vitesse de carbonylation ( $V_{\text{carb}}$ ) est de 11 mol/l/h.

15 Le TOF est de 1 030  $\text{h}^{-1}$ .

Après réaction, on observe un léger dépôt métallique dans l'autoclave.

#### **Essais comparatifs B, C, D et E**

#### **Essais selon l'invention n°1 et 2**

20 Ils sont réalisés dans les mêmes conditions opératoires et de composition initiale du mélange réactionnel, excepté pour les catalyseurs dont le détail est donné dans le tableau n°1, les catalyseurs étant introduits sous forme d'iodure d'iridium et/ou d'iodure de rhodium et/ou d'iodure de platine II.



TABLEAU n°1

ESSAIS	CATALYSEURS					Observations à TR = 10 minutes			
	Iodure d'Iridium (g)	Iodure de Rhodium (g)	Iodure de platine (g)	Teneur Totale en catalyseur mg/kg (ppm)	Concentration en Platine mmole/l	Masse Liquide Réactionnel (g)	VOLUME Liquide Réactionnel (ml)		
Comparatif A	0,454	0	0	1943	0,0	72	68		
Comparatif B	0,782	0	0	3243	0,0	74	70		
Comparatif C	0,256	0,473	0	2392	0,0	75	70		
Comparatif D	0	0	0,48	3114	16,2	67	66		
Comparatif E	0	1,2	0	3361	0,0	76	71		
1	0,547	0	0,144	3163	4,7	73	68		
2	0,454	0	0,096	2487	3,1	73	69		

Composition initiale : eau=6,4%, AcOMe=30%, MeI=10%, MeOH=5,7%, catalyseurs selon tableau, AcOH=qsp 100%, T=190°C, P totale=30 bars.

TABLEAU n°2

ESSAIS	Dépôt métallique dans autoclave à TR = 10 minutes	Rh/Ir (mole/mole)	Ir/Pt (mole/mole)	V(carb) à TR = 10 minutes (mole/h.l)	TOF à TR = 10 minutes heure <sup>-1</sup>
Comparatif A	Léger dépôt	0/100 %	100/0 %	11	1030
Comparatif B	Dépôt	0/100 %	100/0 %	18	1010
Comparatif C	Dépôt	70/30 %	100/0 %	17	860
Comparatif D	Dépôt important	0/0 %	0/100 %	0	0
Comparatif E	Dépôt important	100/0 %	0/0 %	16,5	470
1	Aucun dépôt	0/100 %	73/27 %	21	1190
2	Traces de dépôt	0/100 %	75/25 %	10	730

Comme cela ressort clairement du Tableau 2, l'ensemble des essais décrits ci-dessus met en évidence les points suivants :

\* Le platine seul sous la forme iodure de platine II,  $PtI_2$  n'a pas d'action catalytique pour la carbonylation du méthanol (essai D).

5       \* Utilisé en quantité suffisante et dans des proportions adéquates par rapport à l'iridium (essai 1), le platine augmente l'activité catalytique de l'iridium pour la carbonylation du méthanol, comparativement au rhodium seul (essai E), à l'iridium seul (essais A et B), à l'iridium + rhodium (essai C).

10       \* L'essai 2 qui n'a pas été réalisé dans les conditions optimales de l'invention ( $Pt = 3,1 \text{ mmol/l}$ ) montre toutefois une amélioration de la stabilité du catalyseur.

\* La remarquable stabilité des catalyseurs dans l'essai selon l'invention n°1 puisqu'aucun dépôt métallique d'iridium et/ou de platine n'est observé.

15       Le tableau n°2 met clairement en évidence l'amélioration de la vitesse de carbonylation pour une teneur suffisante en platine dans le système catalytique et un rapport atomique adéquat de l'iridium au platine.

## II - EXEMPLES DE CARBONYLATION D'ACETATE DE METHYLE EN PRESENCE DE TETRAIODODICARBONYLE DIPLATINE $[PtI_2(CO)]_2$

### 20   Essais 3, 4, 5 et 6 selon l'invention

#### Essais comparatifs F, G

25       On a réalisé une série d'essais en tout point identiques entre eux, à l'exception de la nature et de la composition du système catalytique. Les conditions opératoires de ces essais sont détaillées dans l'essai comparatif G ci-dessous et le tableau n°3.

Les résultats obtenus dans les différents essais sont rassemblés dans le tableau n°4 dans lequel on a donné :

30       - dans la colonne intitulée  $V_{carb}$ , les vitesses de carbonylation calculées par rapport à la consommation de CO mesurée au réacteur pour des concentrations données en acétate de méthyle -  $AcOMe$  - de 20 % et 15 % en poids dans le mélange réactionnel et correspondant à la quantité d'acide acétique formé par carbonylation  $V_{carb}$  exprimée en mole/l.h,

35       - dans la colonne intitulée TOF (TOF étant l'abréviation de l'expression anglaise Turnover Frequency), le rapport de la vitesse à la concentration en métal total, TOF exprimé en  $h^{-1}$ .

**Essai comparatif G : Réaction de carbonylation en présence d'iridium seul**

Tout d'abord, la solution catalytique est préparée comme suit :

On introduit dans un autoclave de 100 ml en HASTELLOY® B2

- 0,4596 g d'iodure d'iridium,

5 - 10 g d'acide acétique,

- 1 g d'eau.

L'autoclave est ensuite pressurisé sous 6 bar absolus de monoxyde de carbone à température ambiante.

On porte la température à 190°C.

10 La durée de la préparation de la solution catalytique est de 25 minutes.

La réaction de carbonylation est mise en oeuvre comme suit :

Dans l'autoclave, on injecte sous pression de CO, de l'acide acétique, de l'iodure de méthyle, de l'eau et de l'acétate de méthyle.

15 La composition initiale du mélange réactionnel est la suivante (en poids) :

eau : 6,4 %

acétate de méthyle : 30 %

iodure de méthyle : 10 %

méthanol : 0 %

20 iridium : 2 587 ppm

acide acétique : complément à 100 %.

La pression totale est maintenue constante à 30 bars absolus par injection de monoxyde de carbone.

La température est maintenue à 190°C  $\pm$  0,5°C.

25 Après réaction, la masse de liquide réactionnel est de 52,3 g

La vitesse de carbonylation ( $V_{carb}$ ) est de 16 mol/l/h et 14 mol/l/h, respectivement pour AcOMe 20 % et 15 % en poids.

Les TOF correspondants sont de 1 110 et 970 h<sup>-1</sup>.

30 Après réaction, on observe un dépôt métallique dans l'autoclave.

**Essai comparatif F****Essais selon l'invention n°3, 4, 5 et 6**

35 Ils sont réalisés dans les mêmes conditions opératoires et de composition initiale du mélange réactionnel, excepté pour les catalyseurs dont le détail est donné dans le tableau n°3, les catalyseurs étant introduits sous forme d'iodure d'iridium et de tétraiododicarbonyle diplatine [PtI<sub>2</sub>(CO)]<sub>2</sub>.

TABLEAU n°3

	CATALYSEURS			Observations à TR = 10 minutes			
ESSAIS	Iodure d'Iridium (g)	Iodure de Rhodium (g)	[PtI <sub>2</sub> (CO)] <sub>2</sub> (g)	Teneur Totale en cata (ppm)	Concentration en Pt (mmole/l)	Masse du liquide réactionnel (g)	Volume du liquide réactionnel (ml)
Comparatif F	0	0	0,1662	1399	7,6	48,6	46
Comparatif G	0,4596	0	0	2587	0,0	52,3	49
3	0,3899	0	0,2491	4143	10,9	52,3	48
4	0,4600	0	0,1662	3989	7,3	51,0	48
5	0,5001	0	0,0844	3429	3,6	53,0	49
6	0,2784	0	0,4134	4894	18,1	51,3	48

Composition initiale : eau=6,4%, AcOMe=30%, MeI=10%, MeOH=0%, catalyseurs selon tableau, AcOH=qsp 100%, T=190°C, P totale=30bars

TABLEAU n°4

ESSAIS	Dépôt métallique dans autoclave à TR = 10 minutes	Rh/Ir (mole/mole)	Ir/Pt (mole/mole)	V <sub>(carb)</sub> à 20 % [AcOMe] (mole/h.l)	TOF à 20 % [AcOMe] (heure-l)	V <sub>(carb)</sub> à 15 % [AcOMe] mole/h.l	TOF à 15 % [AcOMe] (heure-l)
Comparatif F	Dépôt important	0/0 %	0/100 %			2,5 (à TR=10)	330 (à TR=10)
Comparatif G	Dépôt	0/100 %	100/0 %	16	1110	14	970
3	Aucun dépôt	0/100 %	53/47 %	33	1410	24	1030
4	Aucun dépôt	0/100 %	67/33 %	35	1600	29,5	1340
5	Aucun dépôt	0/100 %	81/19 %	31	1610	24	1250
6	Aucun dépôt	0/100 %	33/67 %	24	890	20	740

L'ensemble des essais décrits ci-dessus met en évidence les points suivants :

\* Le platine seul employé sous forme de tétraiododicarbonyle diplatine,  $[\text{PtI}_2(\text{CO})]_2$ , possède une action catalytique intéressante en termes de TOF (essai F =  $330 \text{ h}^{-1}$ ) par rapport au platine seul sous forme non carbonylée (essai D =  $0 \text{ h}^{-1}$ ).

\* Utilisé en association, avec l'iridium (essais selon l'invention n°3, 4 et 5), en quantité suffisante et dans des proportions adéquates par rapport à l'iridium, le platine sous forme de tétraiododicarbonyle diplatine  $[\text{PtI}_2(\text{CO})]_2$  augmente l'activité de l'iridium pour la carbonylation de l'acétate de méthyle, comparativement à l'iridium seul (essai comparatif G).

\* L'essai 6 qui n'a pas été réalisé dans les conditions optimales de l'invention ( $\text{Ir/Pt} = 0,5$ ) montre toutefois une amélioration de la stabilité du catalyseur.

\* La remarquable stabilité des catalyseurs dans les essais selon l'invention n°3, 4 et 5, puisque aucun dépôt métallique de platine et/ou d'iridium n'est observé.

Le tableau n°4 met clairement en évidence l'amélioration de la vitesse de carbonylation pour une teneur suffisante en platine dans le système catalytique et un rapport atomique adéquat de l'iridium au platine.

## REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation d'acide acétique et/ou d'acétate de méthyle en phase liquide par carbonylation du méthanol et/ou isomérisation du formiate de méthyle en présence d'eau, d'un solvant, d'un système catalytique homogène comprenant de l'iridium et un promoteur halogéné et de monoxyde de carbone, caractérisé en ce que ledit système catalytique comprend en outre du platine.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il s'agit d'un procédé de carbonylation du méthanol selon lequel on maintient une pression partielle en monoxyde de carbone comprise entre  $0,1 \cdot 10^5$  Pa et  $200 \cdot 10^5$  Pa pendant la réaction.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il s'agit d'un procédé d'isomérisation du formiate de méthyle selon lequel on maintient une pression partielle en monoxyde de carbone comprise entre  $0,1 \cdot 10^5$  Pa et  $25 \cdot 10^5$  Pa pendant la réaction.

4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend simultanément une réaction de carbonylation de méthanol et d'isomérisation de formiate de méthyle et est réalisé sous une pression partielle en monoxyde de carbone comprise entre  $0,1 \cdot 10^5$  Pa et  $25 \cdot 10^5$  Pa pendant la réaction.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le platine est introduit dans ledit système catalytique sous forme de platine à l'état métallique, d'un sel de platine ou d'un oxyde.

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le platine est introduit dans le système catalytique sous la forme d'un complexe de coordination, de préférence un complexe de coordination de ce métal avec des ligands choisis parmi le monoxyde de carbone ou une combinaison monoxyde de carbone/halogène ou des composés organoazotés ou organophosphorés.

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que ledit complexe est  $[\text{PtI}_2(\text{CO})]_2$ .

8. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que l'on maintient le platine à une concentration d'au moins 4 mmol/l de milieu réactionnel et un rapport atomique de l'iridium au platine compris entre 2 et 5.

9. Procédé selon la revendication 6 ou 7, caractérisé en ce qu'on maintient une teneur en platine d'au moins 1 mmol/l de milieu réactionnel et un rapport atomique de l'iridium au platine compris entre 1 et 5.

10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que ledit système catalytique contient en outre du rhodium.

11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que le rapport atomique du rhodium à l'iridium est compris entre 0,01 et 99.

5 12. Procédé selon la revendication 10 ou 11, caractérisé en ce que le platine est introduit dans le système catalytique sous la forme de platine à l'état métallique, d'un sel ou d'un oxyde de platine et en ce qu'on maintient une teneur en platine d'au moins 4 mmol/l de milieu réactionnel et un rapport atomique de l'ensemble (iridium + rhodium) au platine compris entre 2 et 5.

10 13. Procédé selon la revendication 10 ou 11, caractérisé en ce que le platine est introduit sous la forme d'un complexe de coordination tel que défini dans l'une des revendications 6 ou 7 et en ce que l'on maintient une teneur en platine d'au moins 1 mmol/l de milieu réactionnel et un rapport atomique de l'ensemble (iridium + rhodium) au platine compris entre 1 et 5.

15 14. Procédé selon l'une des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que l'on met en oeuvre une concentration en iridium et, le cas échéant, en iridium et rhodium dans le milieu réactionnel comprise entre 0,1 et 100 mmol/l, de préférence entre 1 et 20 mmol/l.

20 15. Procédé selon l'une des revendications 1 à 14, caractérisé en ce qu'il est mis en oeuvre en présence d'une teneur en eau inférieure ou égale à 14 % en poids rapporté au poids total du milieu réactionnel et de préférence à une teneur inférieure ou égale à 10 % en poids.

25 16. Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que l'on effectue la carbonylation seule du méthanol et en ce qu'il est mis en oeuvre en présence d'une teneur en eau comprise entre 2 et 8 % en poids du milieu réactionnel.

30 17. Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce qu'il met en oeuvre une réaction d'isomérisation de formiate de méthyle et éventuellement une réaction simultanée de carbonylation de méthanol et en ce qu'il est mis en oeuvre en présence d'une teneur en eau inférieure à 5 % et de préférence inférieure à 2 % en poids du milieu réactionnel.

18. Procédé selon l'une des revendications 1 à 17, caractérisé en ce que ledit promoteur halogéné peut être l'halogène seul ou comprendre de l'hydrogène ou un radical méthyle ou acétyle.

35 19. Procédé selon la revendication 18, caractérisé en ce que ledit promoteur halogéné est l'iodure de méthyle.

20. Procédé selon l'une des revendications 1 à 19, caractérisé en ce qu'il est mis en oeuvre en présence d'une teneur en promoteur halogéné inférieure ou égale à 20 % en poids, rapporté au poids total du mélange réactionnel et, de préférence, inférieure à 15 %.

5           21. Procédé selon l'une des revendications 1 à 20, caractérisé en ce qu'il est mis en oeuvre en présence d'une teneur en ester inférieure à 40 % en poids, rapporté au poids total du mélange réactionnel et, de préférence, inférieure à 30 %.

10           22. Procédé selon l'une des revendications 1 à 21, caractérisé en ce que l'on introduit dans le milieu réactionnel des iodures solubles dans des proportions telles que le rapport atomique des iodures introduits dans le milieu réactionnel et de l'iridium soit maintenu inférieur à 10.

23. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 22, caractérisé en ce qu'il est mis en oeuvre en continu.

---



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. .ional Application No

PCT/FR 99/02652

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07C51/12 C07C51/353 C07C67/36 C07C53/08 C07C69/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB 1 234 641 A (MONSANTO COMPANY) 9 June 1971 (1971-06-09) page 1, left-hand column, line 35 -right-hand column, line 45 page 2, right-hand column, line 71 - line 96 page 3, left-hand column, line 7 -page 4, right-hand column, line 17 page 7, right-hand column, line 77 - line 106 page 13 -page 20; examples 1,2,6-12,25 page 22 -page 24; claims figure 1	1
A	WO 98 33759 A (EASMAN KODAK COMPANY) 6 August 1998 (1998-08-06) page 22 -page 25; claims -/-	1

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 January 2000

Date of mailing of the international search report

28/01/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3018

Authorized officer

Kinzinger, J

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No

PCT/FR 99/02652

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>W0 97 35828 A (PARDIES ACETIQUES)  2 October 1997 (1997-10-02)  cited in the application  page 14 -page 17; examples 1,2  page 18 -page 20; claims</p>	1
A	<p>FR 2 750 985 A (PARDIES ACETIQUES)  16 January 1998 (1998-01-16)  page 2, line 5 - line 29  page 4; claim</p>	1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 99/02652

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 1234641	A	09-06-1971	AT 298435 B	15-04-1972
			BE 713297 A	07-10-1968
			DE 1767150 A	25-05-1972
			ES 352430 A	16-12-1969
			FR 1573130 A	04-07-1969
			GB 1234642 A	09-06-1971
			NL 6804847 A, B	07-10-1968
			SE 364254 B	18-02-1974
			CS 186703 B	29-12-1978
			ES 352431 A	16-12-1969
WO 9833759	A	06-08-1998	US 5900505 A	04-05-1999
			EP 0968165 A	05-01-2009
WO 9735828	A	02-10-1997	FR 2746794 A	03-10-1997
			FR 2746795 A	03-10-1997
			AU 2390997 A	17-10-1997
			AU 2391097 A	17-10-1997
			CA 2250013 A	02-10-1997
			CA 2250046 A	02-10-1997
			CN 1214670 A	21-04-1999
			CN 1216974 A	19-05-1999
			EP 0889871 A	13-01-1999
			EP 0892776 A	27-01-1997
			WO 9735829 A	02-10-1997
FR 2750985	A	16-01-1998	NONE	

THIS PAGE BLANK

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem. Internationale No  
PCT/FR 99/02652

## A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 C07C51/12 C07C51/353 C07C67/36 C07C53/08 C07C69/14

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C07C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	GB 1 234 641 A (MONSANTO COMPANY) 9 juin 1971 (1971-06-09) page 1, colonne de gauche, ligne 35 -colonne de droite, ligne 45 page 2, colonne de droite, ligne 71 - ligne 96 page 3, colonne de gauche, ligne 7 -page 4, colonne de droite, ligne 17 page 7, colonne de droite, ligne 77 - ligne 106 page 13 -page 20; exemples 1,2,6-12,25 page 22 -page 24; revendications figure 1	1
A	WO 98 33759 A (EASMAN KODAK COMPANY) 6 août 1998 (1998-08-06) page 22 -page 25; revendications	1

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

### \* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"Z" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

19 janvier 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

28/01/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3018

Fonctionnaire autorisé

Kinzinger, J

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Des. Je Internationale No

PCT/FR 99/02652

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>WO 97 35828 A (PARDIES ACETIQUES)  2 octobre 1997 (1997-10-02)  cité dans la demande  page 14 -page 17; exemples 1,2  page 18 -page 20; revendications</p>	1
A	<p>FR 2 750 985 A (PARDIES ACETIQUES)  16 janvier 1998 (1998-01-16)  page 2, ligne 5 - ligne 29  page 4; revendication</p>	1

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Des Je internationale No

PCT/FR 99/02652

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date d publication
GB 1234641 A	09-06-1971	AT 298435 B	15-04-1972
		BE 713297 A	07-10-1968
		DE 1767150 A	25-05-1972
		ES 352430 A	16-12-1969
		FR 1573130 A	04-07-1969
		GB 1234642 A	09-06-1971
		NL 6804847 A, B	07-10-1968
		SE 364254 B	18-02-1974
		CS 186703 B	29-12-1978
		ES 352431 A	16-12-1969
WO 9833759 A	06-08-1998	US 5900505 A	04-05-1999
		EP 0968165 A	05-01-2099
WO 9735828 A	02-10-1997	FR 2746794 A	03-10-1997
		FR 2746795 A	03-10-1997
		AU 2390997 A	17-10-1997
		AU 2391097 A	17-10-1997
		CA 2250013 A	02-10-1997
		CA 2250046 A	02-10-1997
		CN 1214670 A	21-04-1999
		CN 1216974 A	19-05-1999
		EP 0889871 A	13-01-1999
		EP 0892776 A	27-01-1997
		WO 9735829 A	02-10-1997
FR 2750985 A	16-01-1998	AUCUN	

THIS PAGE BLANK (USPTO)



Translation

09/807454

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

TECH CENTER 1600/2900

NOV 16 2001

RECEIVED

Applicant's or agent's file reference H24618.15WO-FG/LJ	<b>FOR FURTHER ACTION</b> See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/FR99/02652	International filing date (day/month/year) 29 October 1999 (29.10.99)	Priority date (day/month/year) 05 November 1998 (05.11.98)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C07C 51/12		
Applicant ACETEX CHIMIE		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of 5 sheets, including this cover sheet.

☐ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of \_\_\_\_\_ sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☒ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 08 March 2000 (08.03.00)	Date of completion of this report 19 July 2000 (19.07.2000)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

THIS PAGE BLANK (US)

# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/FR99/02652

## I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of *(Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.)*:

- ☐ the international application as originally filed.
- ☒ the description, pages 1-19, as originally filed,  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.
- ☒ the claims, Nos. 1-23, as originally filed,  
 Nos. \_\_\_\_\_, as amended under Article 19,  
 Nos. \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
 Nos. \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
 Nos. \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.
- ☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_, as originally filed,  
 sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
 sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
 sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages \_\_\_\_\_
- ☐ the claims, Nos. \_\_\_\_\_
- ☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

---

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/FR 99/02652

## V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

## 1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-23	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-23	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-23	YES
	Claims		NO

## 2. Citations and explanations

D1: WO-A-98/33759 (EASTMAN KODAK COMPANY), 6 August 1998  
(1998-08-06)

D2: WO-A-97/35828 (PARDIES ACETIQUES), 2 October 1997  
(1997-10-02), cited in the application.

1. Novelty:

The present application claims a method for preparing acetic acid and/or methyl acetate in the liquid phase by the carbonylation of methanol and/or isomerization of methyl formate according to Claim 1. It is characterized in that said catalytic system includes iridium, a halogenated promoter, carbon monoxide and platinum.

D1 claims a method for preparing acetic acid and/or methyl acetate in the gas phase, characterized in that the catalytic system includes iridium, a halogenated promoter, carbon monoxide and a second metal chosen from ruthenium, molybdenum, tungsten, palladium, platinum and rhenium (Claim 1).

D2 claims a method for preparing acetic acid and/or methyl acetate in the liquid phase, characterized in

---

**THIS PAGE BLANK (10/3)**

that the catalytic system includes iridium, a halogenated promoter and carbon monoxide (Claim 1).

Neither D1 nor D2 claims the same method as that of Claim 1 of the present application.

Claims 1-23 are thus novel (PCT Article 33(2)).

2. Inventive step:

In view of the closest prior art, D2, the technical problem is that of improving the method claimed in Claim 1 of said document.

The solution to the technical problem suggested by the applicant is the method according to Claim 1. The tests in the description (see Tables 1-4) show that the addition of platinum to the catalytic system such as claimed in D2 increases the catalytic activity of the iridium and enhances the stability of the catalyst.

D2 does not suggest the use of a platinum catalyst. Although the use of a platinum catalyst is claimed in D1, said document does not suggest carrying out the reaction in the liquid phase. In fact, D1 claims the advantages of the method implemented in the gas phase with respect to the prior art suggesting the advantages of the reaction implemented in the liquid phase; see page 7, "Summary of the invention".

The subject matter of Claims 1-23 involves an inventive step (PCT Article 33(3)).



---

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



3. Industrial applicability

Acetic acid and methyl acetate are important intermediaries in the chemical industry. The subject matter of Claims 1-23 is thus industrially applicable (PCT Article 33(4)).

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**VII. Certain defects in the international application**

The following defects in the form or contents of the international application have been noted:

Claim 16 cannot refer back to Claim 3 because the latter claims the use of methyl formiate (Claim 3) as a starting substance, as opposed to the use of methanol only (Claim 16).

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

---

# TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

## PCT

### RAPPORT D'EXAMEN PRELIMINAIRE INTERNATIONAL

(article 36 et règle 70 du PCT)

REC'D 21 JUL 2000

WIPO

PC.



Référence du dossier du déposant ou du mandataire H24618.15WO-FG/LJ	<b>POUR SUITE A DONNER</b> voir la notification de transmission du rapport d'examen préliminaire international (formulaire PCT/IPEA/416)	
Demande internationale n° PCT/FR99/02652	Date du dépôt international (jour/mois/année) 29/10/1999	Date de priorité (jour/mois/année) 05/11/1998
Classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois classification nationale et CIB C07C51/12		
Déposant ACETEX CHIMIE S.A. et al.		

- Le présent rapport d'examen préliminaire international, établi par l'administration chargée de l'examen préliminaire international, est transmis au déposant conformément à l'article 36.
- Ce RAPPORT comprend 5 feuilles, y compris la présente feuille de couverture.
  - ☐ Il est accompagné d'ANNEXES, c'est-à-dire de feuilles de la description, des revendications ou des dessins qui ont été modifiées et qui servent de base au présent rapport ou de feuilles contenant des rectifications faites auprès de l'administration chargée de l'examen préliminaire international (voir la règle 70.16 et l'instruction 607 des Instructions administratives du PCT).

Ces annexes comprennent feuilles.

- Le présent rapport contient des indications relatives aux points suivants:

- I ☒ Base du rapport
- II ☐ Priorité
- III ☐ Absence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle
- IV ☐ Absence d'unité de l'invention
- V ☒ Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration
- VI ☐ Certains documents cités
- VII ☒ Irrégularités dans la demande internationale
- VIII ☐ Observations relatives à la demande internationale

Date de présentation de la demande d'examen préliminaire internationale  08/03/2000	Date d'achèvement du présent rapport  19.07.2000
Nom et adresse postale de l'administration chargée de l'examen préliminaire international:   Office européen des brevets D-80298 Munich Tél. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Fonctionnaire autorisé  Österle, C  N° de téléphone +49 89 2399 8120 

**THIS PAGE BLANK (USP)**

---

**RAPPORT D'EXAMEN  
PRELIMINAIRE INTERNATIONAL**

Demande internationale n° PCT/FR99/02652

**I. Bas du rapport**

1. Ce rapport a été rédigé sur la base des éléments ci-après (*les feuilles de remplacement qui ont été remises à l'office récepteur en réponse à une invitation faite conformément à l'article 14 sont considérées, dans le présent rapport, comme "initialement déposées" et ne sont pas jointes en annexe au rapport puisqu'elles ne contiennent pas de modifications.*) :

**Description, pages:**

1-19                      version initiale

**Revendications, N°:**

1-23                      version initiale

2. Les modifications ont entraîné l'annulation :

- ☐ de la description,      pages :  
☐ des revendications,    n°s :  
☐ des dessins,            feuilles :

3. ☐ Le présent rapport a été formulé abstraction faite (de certaines) des modifications, qui ont été considérées comme allant au-delà de l'exposé de l'invention tel qu'il a été déposé, comme il est indiqué ci-après (règle 70.2(c)) :

4. Observations complémentaires, le cas échéant :

**V. Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration**

**1. Déclaration**

Nouveauté	Oui : Revendications 1-23
	Non : Revendications
Activité inventive	Oui : Revendications 1-23
	Non : Revendications
Possibilité d'application industrielle	Oui : Revendications 1-23
	Non : Revendications

**THIS PAGE BLANK (USP)**

---



**RAPPORT D'EXAMEN  
PRELIMINAIRE INTERNATIONAL**

Demande internationale n° PCT/FR99/02652

---

**2. Citations et explications**

**voir feuille séparée**

**VII. Irrégularités dans la demande internationale**

Les irrégularités suivantes, concernant la forme ou le contenu de la demande internationale, ont été constatées :

**voir feuille séparée**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**C ncernant le point V**

**Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration**

D1: WO 98 33759 A (EASTMAN KODAK COMPANY) 6 août 1998 (1998-08-06)

D2: WO 97 35828 A (PARDIES ACETIQUES) 2 octobre 1997 (1997-10-02) cité dans la demande

1. Nouveauté:

La présente demande revendique un procédé de préparation d'acide acétique et/ou d'acétate de méthyle en phase liquide par carbonylation du méthanol et/ou isomérisation du formiate de méthyle selon la revendication 1, caractérisé en ce que le système catalytique comprend de l'iridium, un promoteur halogéné, du monoxyde de carbone et du platine.

D1 revendique un procédé de préparation d'acide acétique et/ou d'acétate de méthyle en phase gazeuse, caractérisé en ce que le système catalytique comprend de l'iridium, un promoteur halogéné, du monoxyde de carbone et un deuxième métal choisi parmi le ruthénium, molybdène, tungstène, palladium, platine et rhénium (revendication 1).

D2 revendique un procédé de préparation d'acide acétique et/ou d'acétate de méthyle en phase liquide, caractérisé en ce que le système catalytique comprend de l'iridium, un promoteur halogéné et du monoxyde de carbone (revendication 1).

Ni D1 ni D2 revendique le même procédé tel que revendiqué par la revendication 1 de la présente demande.

Les revendications 1-23 sont donc nouvelles (Article 33(2) PCT).

2. Activité Inventive:

Le problème technique, en tenant compte de l'état de la technique le plus proche D2, peut être vu comme l'amélioration du procédé revendiqué dans la revendication 1 de D2.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

La solution du problème technique suggérée par la Demanderesse est le procédé selon la revendication 1. Les essais dans la description (voir Tableaux n°1-4) démontrent que l'addition du platine au système catalytique tel qu'il est revendiqué dans D2 augmente l'activité catalytique de l'iridium et améliore la stabilité du catalyseur.

D2 ne suggère pas l'utilisation d'un catalyseur platine. D1, bien que l'utilisation du catalyseur platine soit revendiquée, ne suggère pas la mise en oeuvre de la réaction en phase liquide. En fait, D1 revendique les avantages du procédé mis en oeuvre en phase gazeuse par rapport à l'état de la technique suggérant les avantages de la réaction mise en oeuvre en phase liquide (voir page 7, "summary of the invention").

L'objet des revendications 1-23 implique une activité inventive (Article 33(3) PCT).

3. Possibilité d'application industrielle:

L'acide acétique et l'acétate de méthyle sont des intermédiaires importants dans l'industrie chimique. La possibilité d'application industrielle est donc reconnue pour les revendications 1-23 (Article 33(4) PCT).

**Concernant le point VII**

**Irrégularités dans la demande internationale**

1. La revendication 16 ne peut pas se rapporter à la revendication 3 car cette dernière revendique l'utilisation du formiate de méthyle (revendication 3) comme produit de départ ce qui est en contradiction avec l'utilisation seule du méthanol (revendication 16).

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**